

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2/11 167

REC'D 1.6 AUG 2000	
WIPO	PCT

10/031125

EJU

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

DE 00/2071

**Aktenzeichen:** 199 32 192.2

**Anmeldetag:** 9. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:** Siemens Aktiengesellschaft, München/DE

**Bezeichnung:** Oxidationsgeschützte elektrische Kontaktierung  
auf der Brenngasseite der Hochtemperatur-  
Brennstoffzelle

**IPC:** H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. August 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Seiler

## Beschreibung

Oxidationsgeschützte elektrische Kontaktierung auf der Brenngasseite der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

5

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle bzw. einen Brennstoffzellenstack mit den weiteren Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

10

Es ist bekannt, daß die Hintereinanderschaltung mehrerer Brennstoffzellen einen Brennstoffzellenstapel ergibt (in der Fachliteratur auch als Brennstoffzellenstack bezeichnet), welcher der Reihenfolge nach aus einer Interkonnektorplatte, einer Schutzschicht, einer Kontaktschicht, einer Kathode, einem Elektrolyten, einer Anode, einer weiteren Kontaktschicht sowie einer weiteren Interkonnektorplatte besteht. Die Interkonnektorplatte mit der jeweils aufgespritzten Schutz- und Kontaktschicht bildet eine Einheit. Kathode, Elektrolyt und Anode bilden die Elektrolyt-Elektroden-Einheit. Die entsprechenden Einheiten sind schichtweise parallel aufeinander gelegt sind und sich in der derselben Reihenfolge mehrmals wiederholen.

15

20

Kathode, Elektrolyt und Anode bilden eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit. Dabei bildet jeweils eine zwischen benachbarten Interkonnektorplatten liegende Elektrolyt-Elektroden-Einheit mit den beidseitig an der Elektrolyt-Elektroden-Einheit unmittelbar anliegenden Kontakt- und Schutzschichten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu der auch noch die an der Schutzschicht bzw. den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Interkonnektorplatten gehören. Die Interkonnektorplatten bestehen üblicherweise aus CrFe5 mit 1 % Y-Oxid, einer sogenannten ODS-Legierung.

30

35

In die Interkonnektorplatte sind Gaskanäle eingebracht, durch die zum einen das Brenngas z.B. Wasserstoff oder Methan (Erdgas) und zum anderen Sauerstoff bzw. Luft hindurchgeleitet

wird. Der Wasserstoff wird dabei an die Anodenseite, der Sauerstoff bzw. die Luft an die Kathodenseite geleitet. Die Hindurchleitung dieser Gase geschieht mit relativ geringem Überdruck von kleiner 1 bar.

5

Das planare Konzept der Hochtemperatur-Brennstoffzelle verlangt eine möglichst vollflächige Kontaktierung der Elektroden in beiden Gasräumen. Auf der Kathodenseite wird die Kontaktierung der Elektrode durch eine Kontaktschicht aus La-Perowskit gewährleistet, z.B.  $\text{La}_0.8\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Dieser Perowskit ist an Luft stabil. Auf der Brenngasseite dagegen gestaltet sich die Kontaktierung der Elektrode, also der Anode, schwieriger. Die vollständige Kontaktierung der Anode ist jedoch wegen der geringen Querleitfähigkeit der Anode notwendig. Die

10 Anode wird im Siebdruckprozeß hergestellt und ist daher nicht vollflächig eben, weshalb eine flexible Kontaktierung erforderlich ist, die sehr gut elektrisch leitend ist und deren Beständigkeit über eine Betriebsdauer von etwa 40.000 h gewährleistet sein muß

20

Der Stand der Technik sieht vor, als flexible Kontaktierungen Nickelnetze einzusetzen. So werden beispielsweise ein feinmaschigeres und ein grobmaschigeres Nickelnetz übereinander gelegt, miteinander punktverschweißt, so daß eine flexible Zwischenlage mit einer guten Kontaktierung geschaffen wird.

Als Nachteil hat sich beim Stand der Technik herausgestellt, daß sowohl beim Verlöten der Brennstoffzellenstapel als auch beim Betrieb der Brennstoffzelle bzw. des Brennstoffzellen-

30 stacks im direkten Kontaktbereich Nickelnetz/CrFe5 eine Oxidschicht aufwächst, die im nicht stoffschlüssigen Kontakt aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_x\text{O}_y$ ) und im stoffschlüssigen Kontakt wahrscheinlich

aus einem CrNi-Spinell besteht. Diese Oxidschichten sind maß-

35 geblich verantwortlich für die zu hohen Serienwiderstände der Hochtemperaturbrennstoffzellen. Die elektrische Leistung wird dadurch stark negativ beeinflusst.

Außerdem oxidiert das Nickelnetz beim Verlöten des Brennstoffzellenstacks mit einem Glaslot an Luftatmosphäre an der Oberfläche der Drähte einige  $\mu\text{m}$  in das Drahtinnere hinein. Durch die Bildung von Nickel-II-Oxid ( $\text{NiO}$ ), das ein etwa 16 % größeres Volumen als Nickel aufweist, erfolgt eine Dickenzunahme des gesamten Netzpaketes um etwa 10 - 40  $\mu\text{m}$  (je nach Lötbedingungen). Die Dickenzunahme beträgt im oxidierten Bereich des Drahtes mehr als 16 %, da das entstandene  $\text{NiO}$  porös ist. Bei der Oxidierung versintern die Nickelnetze sowie deren Drähte miteinander. Bei der späteren Reduktion des Nickelnetzes wird die ursprüngliche Dicke des Netzpaketes wieder erzeugt bzw. unter Umständen sogar noch reduziert.

Bei dieser Reduzierung versintern die Nickeldrähte miteinander, so daß eine Reduktion der angestrebten Flexibilität als auch eine Reduzierung der Dicke eintritt, die unerwünscht ist. Die Dickenreduzierung kann außerdem zu Kontaktabrissen führen, welche Komponentenschädigungen erzeugen können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Brennstoffzelle bzw. einen Brennstoffzellenstack mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 derart weiterzubilden, daß die Reduzierung der Dicke und der Flexibilität des/der Nickelnetze(s) vermieden wird, so daß eine möglichst vollständige Kontaktierung der Anode und der Interkonnektorplatte möglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Brennstoffzelle ergeben sich aus den Unteransprüchen 2 - 8.

Als Kern der Erfindung wird es angesehen, daß zur flexiblen Kontaktierung zwischen Anode und Interkonnektorplatte mindestens ein metallisches Netz, das oxidationsgeschützt ist, eingefügt ist.

Derartige Netze als Kontaktschicht haben den Vorteil, daß diese nicht mehr oxidieren können, so daß auch die Dickenzunahme entfällt. Indem keine Oxidation stattgefunden hat, ist auch kein Reduktionsvorgang der metallischen Netze notwendig und die damit verbundenen Nachteile, wie z.B. Kontaktabrisse bei der Dickenreduzierung oder Flexibilitätseinbußen, entstehen nicht. Aufgrund des nicht stattfindenden Wechselprozesses Oxidation/Reduktion bleibt die ursprüngliche Dicke und Flexibilität der oxidationsgeschützten Netze erhalten, so daß eine gut kontaktierende Kontaktschicht zwischen Anode und Interkonnektor geschaffen wird. Außerdem wird eine Dickereduzierung der metallischen Netze mit fortlaufender Betriebsdauer verhindert.

Zweckmäßigerweise sind die metallischen Netze mit einer oxidationsresistenten Schutzschicht beschichtet. Die metallischen Netze, z.B. Nickelnetze, bleiben auf diese Weise sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihren mechanischen und elektrischen Eigenschaften unbeeinflusst, d.h. u.a. sie bleiben weitgehend flexibel, führen keine Dickenänderung herbei und behalten im wesentlichen ihre vorteilhaften Eigenschaften bei. Vorteilhaft ist dabei, daß vor dem Einbringen als flexible Kontaktschicht die metallischen Netze dem Beschichtungsprozeß unterzogen werden. Die Zusammenfügung mit den anderen Bauteilen sowie das Verlöten ist anschließend in üblicher Weise durchzuführen.

Als metallische Netze können beschichtete Nickelnetze vorgesehen sein. Die Nickelnetze erfüllen dabei die Anforderungen hinsichtlich der Flexibilität als auch der elektrischen Leitfähigkeit.

Als metallische Netze können auch beschichtete Edelstahlnetze vorgesehen sein, welche die Eigenschaft haben, daß sie nur oberflächlich bis in eine Tiefe von ca. 5  $\mu\text{m}$  oxidieren. Die Edelstahlnetze sind dabei ebenfalls mit einer oxidationsresistenten Schutzschicht beschichtet. Ein weiterer Vorteil der

Edelstahlnetze besteht darin, daß deren thermischer Ausdehnungskoeffizient an das thermische Verhalten der Komponenten des Brennstoffzellenstacks gut angepaßt ist. Vor allem beim Hochtemperaturbetrieb der Brennstoffzelle ist diese Eigenschaft von erheblichem Vorteil.

Vorteilhafterweise enthält die Schutzschicht Chrom und ist damit an die chemische Zusammensetzung der Interkonnektorplatte angepaßt.

10

Die Schutzschicht besteht vorteilhafterweise aus Chromcarbid, welches in hohem Maße elektrisch leitend ist und sehr gut am metallischen Netz haftet. Eine Chromcarbidschicht ist außerdem sehr korrosionsbeständig gegen entsprechende Sauerstoffpartialdrücke auf der Brenngasseite. Ferner sind diese Schichten stabil unter Verwendung von Methan bzw. kohlestämmigen Gasen, welche spätere Einsatzmedien auf der Brenngasseite der Hochtemperatur-Brennstoffzelle sind.

Ein weiterer Vorteil der Beschichtung mit Chromcarbid besteht darin, daß bei Verwendung von kohlestämmigen Gasen, die durch die Gaskanäle der Anodenseite der Interkonnektoplaten hindurch geleitet werden, geringe Bestandteile aus den Schutzschichten durch die kohlestämmigen Gase wieder nachgebessert werden. Die Chromcarbidschicht ist daher thermodynamisch besonders günstig.

Als Chromcarbid können z.B.  $C_3C_2$ ,  $CrC$ ,  $Cr_7C_3$  oder  $Cr_{23}C_6$  verwendet werden.

30

Es ist auch möglich, daß die Schutzschicht der metallischen Netze aus Chromnitrid besteht.

Zweckmäßigerweise weist die Schutzschicht eine Dicke  $d$  von 0,1 - 10  $\mu m$  auf, so daß einerseits ein ausreichender Oxidationsschutz vorhanden ist und andererseits die Flexibilität der metallischen Netze kaum eingeschränkt wird.

Die Erfindung ist anhand eines vorteilhaften Ausführungsbeispiels in den Zeichnungsfiguren näher erläutert. Diese zeigen:

- 5    FIG 1            eine schematische Querschnittsdarstellung der Schichten einer Brennstoffzelle sowie
- FIG 2            eine vergrößerte, schematische Querschnittsdarstellung eines beschichteten Nickelnetzes.

10

Der Brennstoffzellenstapel der Brennstoffzelle 1 entsprechend der schematischen Darstellung in FIG 1 besteht aus einer Interkonnektorplatte 5', einer Schutzschicht 8, einer Kontaktschicht 9, einer Kathode 2, einem Elektrolyten 3, einer Anode 4, zwei aufeinanderliegenden Nickelnetzen 6, 6' sowie einer Interkonnektorplatte 5, wobei diese Bauteile schichtweise aufeinander parallel angeordnet sind. Das Nickelnetz 6 ist dünner als das Nickelnetz 6'.

15

- 20    Die Nickelnetze 6, 6' sind oxidationsgeschützt, um eine Oxidation dieser Netze, welche üblicherweise beim Verlöten des gesamten Brennstoffzellenstacks auftritt, zu vermeiden. Die Oxidation der Nickelnetze ist mit einer Dickenzunahme verknüpft, wobei bei dem späteren Reduktionsvorgang die ursprüngliche Dicke des Netzpaketes wieder erzeugt wird. Dies kann zu Kontaktabrissen führen, welche Komponentenschädigungen erzeugen können. Außerdem versintern die Nickeldrähte nach der Reduzierung miteinander, so daß eine Reduktion der angestrebten Flexibilität resultiert. Die oxidationsgeschütz-
- 30    ten Netze vermeiden demnach den Oxidations-/Reduktionsprozeß des Netzpaketes und die damit verbundenen Nachteile. Die ursprüngliche Flexibilität sowie die Dicke der Netze kann beibehalten werden, so daß eine vollflächige Kontaktierung von Anode 4 und der Kontaktschicht der Nickelnetze 6, 6' sowie
- 35    der Interkonnektorplatte 5 geschaffen wird. Außerdem wird eine Dickenreduzierung der Nickelnetze 6, 6' beim Betrieb der Brennstoffzelle 1 verhindert.

Wie in FIG 1 und FIG 2 verdeutlicht, sind die Nickelnetze 6, 6' mit einer oxidationsresistenten Schutzschicht 7 beschichtet. Diese Beschichtung kann vor dem Zusammenbau der einzelnen Komponenten vorgenommen werden. Die Nickelnetze 6, 6' werden somit in ihren ursprünglichen, vorteilhaften Eigenschaften nicht durch einen Oxidations- und einen anschließenden Reduktionsprozeß verändert. FIG 2 zeigt in einem vergrößerten Ausschnitt die Beschichtung von einem Nickelnetz 6 bzw. 6'.

Anstatt der Nickelnetze 6, 6' können auch Edelstahlnetze vorgesehen sein, welche den Vorteil haben, daß deren thermischer Längenausdehnungskoeffizient an die Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle angepaßt ist.

Die Schutzschicht 7 besteht aus Chromcarbid, welches den Vorteil hat, daß bei Verwendung von kohlestämmigen Gasen, die durch die Gaskanäle der Anodenseite der Interkonnektorplatten 5, 5' eingeleitet werden, verschwindende Bestandteile aus den Schutzschichten durch die kohlestämmigen Gase wieder nachgebessert werden.

Als Chromcarbide können  $C_3C_2$ ,  $CrC$ ,  $Cr_7C_3$  oder  $Cr_{23}C_6$  oder ähnliche Chromcarbide mit unterschiedlichen Wertigkeiten verwendet werden.

Die Schutzschicht 7 weist eine Dicke  $d$  von  $0,1 - 10 \mu m$  auf, um eine Oxidation zuverlässig zu verhindern und die Flexibilität der Nickelnetze 6, 6' kaum zu beeinflussen.



## Patentansprüche

1. Brennstoffzelle (1) bzw. Brennstoffzellenstack mit  
schichtweise parallel angeordneten Kathoden (2), Elektrolyten  
5 (3), Anoden (4) und Interkonnektorplatten (5, 5') sowie min-  
destens einem metallischen Netz (6, 6'), das zwischen Anode  
(4) und Interkonnektorplatte (5) zur flexiblen Kontaktierung  
eingefügt ist,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das minde-  
10 stens eine metallische Netz (6, 6') oxidationsgeschützt ist.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das minde-  
stens eine metallische Netz (6, 6') mit einer oxidationsresi-  
15 stenten Schutzschicht (7) beschichtet ist.
3. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Netz (6,  
6') ein beschichtetes Nickelnetz ist.  
20
4. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Netz (6,  
6') ein beschichtetes Edelstahlnetz ist.
5. Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 2 - 4,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Schutz-  
schicht (7) Chrom enthält.
6. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche  
30 2 - 5,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Schutz-  
schicht (7) aus Chromcarbid besteht.
7. Brennstoffzelle nach Anspruch 6,  
35 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Chromcar-  
bid  $C_3C_2$ ,  $CrC$ ,  $Cr_7C_3$  oder  $Cr_{23}C_6$  verwendet wird.

8. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (7) eine Dicke (d) von etwa 0,1 - 10  $\mu\text{m}$  aufweist.

## Zusammenfassung

Oxidationsgeschützte elektrische Kontaktierung auf der Brenngasseite der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

5

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle (1) bzw. Brennstoffzellenstack mit schichtweise parallel angeordneten Kathoden (2), Elektrolyten (3), Anoden (4) und Interkonnektorplatten (5, 5') sowie mindestens einem metallischen Netz (6, 6'), das zwischen Anode (4) und Interkonnektorplatte (5) zur flexiblen Kontaktierung eingefügt ist, wobei mindestens ein metallisches Netz (6, 6') oxidationsgeschützt ist.

10

FIG 1

15

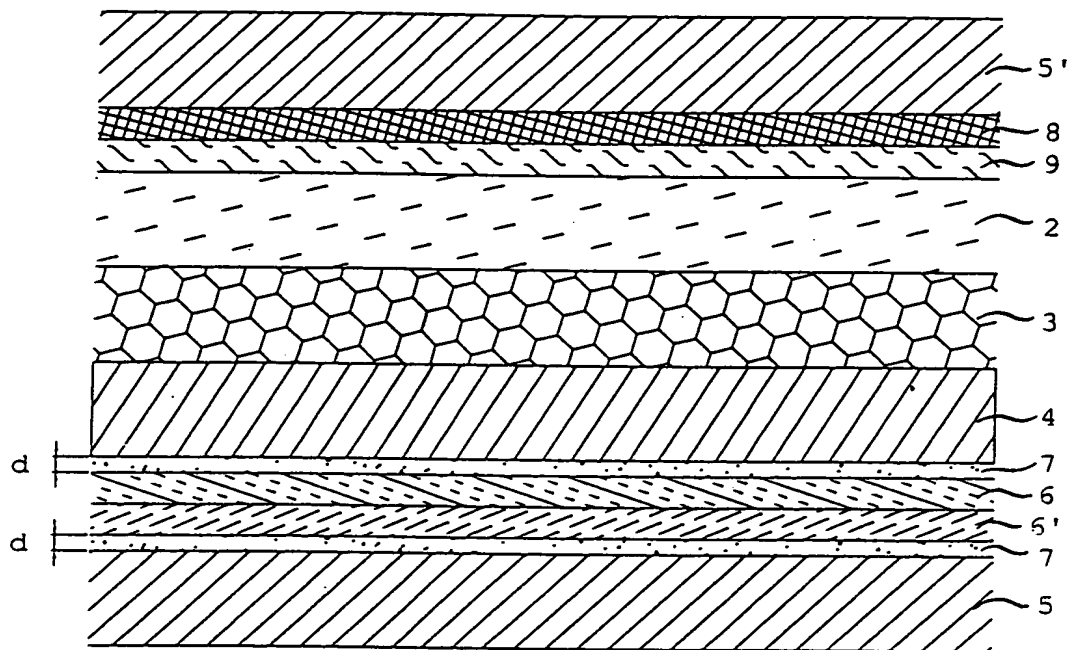


FIG. 1

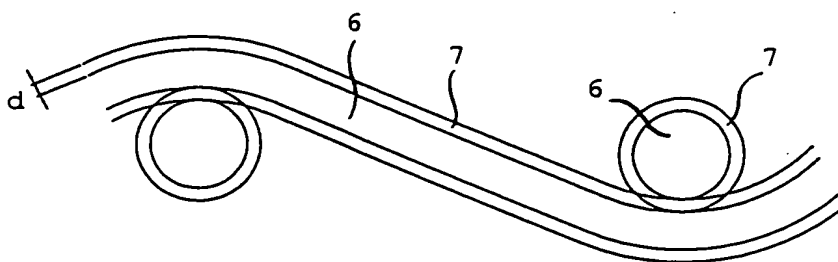


FIG. 2